

Docket No. 219175US0/sbj



☆3  
ou. 23.2

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Yuqing XU, et al.

GAU: 1753

SERIAL NO: 10/066,614

EXAMINER:

FILED: February 6, 2002

FOR: PROCESS FOR PRODUCING TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC IMAGE

REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number [US App No], filed [US App Dt], is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).
- ☐ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2001-033053	February 9, 2001
JAPAN	2001-297455	September 27, 2001

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and  
(B) Application Serial No.(s)
  - ☐ are submitted herewith
  - ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

RECEIVED  
APR 18 2002  
TC 1700

Respectfully Submitted,

WILLIAM E. BEAUMONT  
REGISTRATION NUMBER 30,996

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon  
Registration No. 24,618



22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 10/98).



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2001年 2月 9日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2001-033053

出 願 人  
Applicant(s):

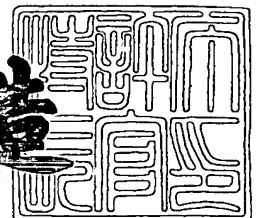
三菱化学株式会社

RECEIVED  
APR 18 2002  
TC 1700

2001年11月 9日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3098528

【書類名】 特許願

【整理番号】 J06518

【提出日】 平成13年 2月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明の名称】 静電荷像現像用トナーの製造方法

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町 1 0 0 0 番地 三菱化学株式会社横浜総合研究所内

【氏名】 徐 宇清

【特許出願人】

【識別番号】 000005968

【氏名又は名称】 三菱化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100103997

【弁理士】

【氏名又は名称】 長谷川 曉司

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 035035

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 静電荷像現像用トナーの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも重合体一次粒子、及び着色剤粒子を含む、分散液を攪拌槽中で攪拌しながら、粒子を凝集して、粒子凝集体を得る凝集工程及び粒子凝集体を重合体一次粒子のガラス転移温度（ $T_g$ ）より 10 度以上高い温度で所定時間保持することによって融着させる熟成工程を有する静電荷像現像用トナーの製造方法において、凝集工程の固形分濃度（ $C_1$ ）が 10～40%であり、熟成工程の固形分濃度（ $C_2$ ）が  $0.3C_1 \leq C_2 \leq 0.8C_1$  であることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 2】 凝集工程終了時またはその後に水を混合する請求項 1 に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 3】 分散液の温度が  $T_g + 10^\circ\text{C}$  に到達する前に水を混合する請求項 1 または 2 に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 4】 凝集工程終了時、凝集中止剤と共に水を混合する請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 5】 重合体一次粒子が、乳化重合法によって得られたものである請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 6】 重合体一次粒子が、ワックス微粒子をシードとした乳化重合によって得られたものである請求項 5 に記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【請求項 7】 重合体一次粒子のテトラヒドロフラン不溶分が 15～80%である請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の静電荷像現像用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真方式の複写機及びプリンターに用いられる静電荷像現像用トナーの製造方法に関する。さらに詳しくは、重合体一次粒子の凝集粒子を熟成するにあたり、形状制御を容易にする静電荷像現像用トナーの製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

電子写真法において従来一般に広く用いられてきた静電荷像現像用トナーは、スチレン／アクリレート系共重合体あるいはポリエステル等の各種バインダー樹脂に、カーボンブラックや顔料のような着色剤、必要に応じて帯電制御剤、磁性体を含む混合物を押出機により熔融混練し、ついで粉碎・分級することによって製造されてきた。しかし、上記のような熔融混練／粉碎法で得られる従来のトナーは、トナーの粒径制御に限界があり、実質的に $10\mu\text{m}$ 以下、特に $8\mu\text{m}$ 以下の平均粒径のトナーを歩留まり良く製造することが困難であり、今後電子写真に要求される高解像度化を達成するためには十分なものとは言えなかった。

## 【0003】

また、低温定着性を達成するために、混練時に低軟化点のワックスをトナー中にブレンドする方法が提案されているが、混練／粉碎法に於いては5%程度のブレンドが限界であり、十分な低温定着性能のトナーを得ることができなかった。また、熔融混練してから得られるフレークを機械的に粉碎してトナーとする場合には、歩留まりが悪く、粒度分布も広いものとなる。特に小粒径のトナーを得ようとする場合にはこの傾向は著しい。

## 【0004】

一方、近年、熔融混練／粉碎法に変わる製造法として乳化重合凝集法や懸濁重合法等による重合トナーの製造法が知られている。これらの方法を用いれば熔融混練／粉碎法と違い原料の分散の制御は可能である。特に乳化重合凝集法では、粒径及び粒径分布もトナー形状も制御可能である。

乳化重合法によりトナーを製造する場合、重合により得られた粒子径 $0.05\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ の樹脂一次粒子を含む樹脂乳化分散液に、顔料、電荷制御剤等を加え、更に電荷質等を加えて一次粒子を凝集させ、 $3\sim 9\mu\text{m}$ の凝集粒子とし、次いで一次粒子のガラス転移温度( $T_g$ )以上の高温で熟成させ、凝集粒子の表面そして内部の粒子同士を融着させ、トナー粒子として得られ、最後トナー粒子スラリーを洗浄、乾燥して製品のトナー粒子を得る。トナーの性質に重要影

響を与えるトナー粒子の形状は、高温での熟成工程によって制御する。

【0005】

しかし、この方法において、適用できる樹脂の範囲は狭く、より高いガラス転移温度（ $T_g$ ）を持つ凝集粒子では、一次粒子が変形しにくく、粒子同士の融着が難しくなる。従って、この方法で得られたトナーは、形状制御は困難となる上、トナー粒子の強度が弱く、微粉が発生しやすく、画質に大きな影響を与える。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、重合体一次粒子の凝集粒子を熟成させる工程において、トナー粒子の形状制御を容易にする静電荷像現像用トナーの製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、トナーの熟成工程における固形分濃度を特定の条件になるよう制御することにより、凝集粒子の変形がし易くなり、トナー粒子の形状制御が容易となることを見出し、本発明に到達した。

【0008】

即ち、本発明の要旨は、少なくとも重合体一次粒子、及び着色剤粒子を含む、分散液を攪拌槽中で攪拌しながら、粒子を凝集して、粒子凝集体を得る凝集工程及び粒子凝集体を重合体一次粒子のガラス転移温度（ $T_g$ ）より10度以上高い温度で所定時間保持することによって融着させる熟成工程を有する静電荷像現像用トナーの製造方法において、凝集工程の固形分濃度（ $C_1$ ）が10～40%であり、熟成工程の固形分濃度（ $C_2$ ）が $0.3C_1 \leq C_2 \leq 0.8C_1$ であるを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法に存する。

【0009】

本発明の別の要旨は、熟成工程終了後に水を混合する前記静電荷像現像用トナーの製造方法に存する。

更に本発明の別の要旨は、 $T_g + 10^{\circ}\text{C}$ に到達する前に水を混合する前記静電荷像現像用トナーの製造方法に存する。

#### 【0010】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のトナーは、その構成成分として、重合体一次粒子、着色剤樹脂微粒子を含み、必要に応じて、ワックス、帯電制御剤、及びその他の添加剤等を含む。そして、本発明のトナーは、通常、乳化重合凝集法によって製造される。乳化重合凝集法においては、乳化重合で得られた重合体一次粒子と少なくとも着色剤一次粒子、また、必要に応じて帯電制御剤一次粒子を共凝集して粒子凝集体とし、更に樹脂微粒子を付着または固着することによってトナーを製造する。

#### 【0011】

次に本発明に用いられる重合体一次粒子について説明する。

重合体一次粒子は、ワックスを含んでも良い。重合体一次粒子がワックスを含む場合は、その作成方法は特に限定されないが、好ましくはワックス微粒子をシードとしてモノマー混合物をシード乳化重合することによって得られる。

#### 【0012】

乳化重合をするにあたっては、逐次、ブレンステッド酸性基（以下、単に酸性基と称することがある）を有するモノマーもしくはブレンステッド塩基性基（以下、単に塩基性基と称することがある）を有するモノマー、及び、ブレンステッド酸性基又はブレンステッド塩基性基をいずれも有さないモノマー（以下、その他のモノマーと称することがある）とを添加する事により、重合を進行させる。この際、モノマー同士は別々に加えても良いし、予め複数のモノマー混合しておいて添加しても良い。更に、モノマー添加中にモノマー組成を変更することも可能である。また、モノマーはそのまま添加しても良いし、予め水や乳化剤などと混合、調整した乳化液として添加することもできる。乳化剤としては、後記の界面活性剤から1種又は2種以上の併用系が選択される。

#### 【0013】

乳化重合を進行するにあたっては、乳化剤（後述の界面活性剤）を一定量ワッ

クス微粒子を含有するエマルジョンに添加してもかまわない。また重合開始剤の添加時期は、モノマー添加前、モノマーと同時添加、モノマー添加後のいずれでも良く、またこれらの添加方法の組み合わせであっても構わない。

本発明で用いられるブレンステッド酸性基を有するモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ケイ皮酸、等のカルボキシル基を有するモノマー、スルホン化スチレン等のスルホン酸基を有するモノマー、ビニルベンゼンスルホンアミド等のスルホンアミド基を有するモノマー等があげられる。

#### 【0014】

また、ブレンステッド塩基性基を有するモノマーとしては、アミノスチレン等のアミノ基を有する芳香族ビニル化合物、ビニルピリジン、ビニルピロリドン、等の窒素含有複素環含有モノマー、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、等のアミノ基を有する（メタ）アクリル酸エステル等が挙げられる。

#### 【0015】

また、これら酸性基を有するモノマー及び塩基性基を有するモノマーは、それぞれ対イオンを伴って塩として存在していても良い。

このような、ブレンステッド酸性基又はブレンステッド塩基性基を有するモノマーの重合体一次粒子を構成するモノマー混合物中の配合率は、好ましくは0.5重量%以上、更に好ましくは1重量%以上であり、また、好ましくは10重量%以下、更に好ましくは5重量%以下である。

#### 【0016】

その他のコモノマーとしては、スチレン、メチルスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、等のスチレン類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸エチルヘキシル



、等の（メタ）アクリル酸エステル、アクリルアミド、N-プロピルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジプロピルアクリルアミド、N, N-ジブチルアクリルアミド、アクリル酸アミドを挙げることができる。を挙げることができる。この中で、特にスチレン、ブチルアクリレート、等が特に好ましい。

## 【0017】

また、重合体一次粒子に用いられる樹脂は、架橋されているものが好ましい。架橋は、少なくとも2つの官能基を有するモノマー（多官能性モノマー）を配合することによってなされる。

重合体一次粒子に架橋樹脂を用いる場合、上述のモノマーと共用される架橋剤としては、ラジカル重合性を有する多官能性モノマーが用いられ、例えばジビニルベンゼン、ヘキサンジオールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールアクリレート、ジアリルフタレート等が挙げられる。また、反応性基をペンダントグループに有するモノマー、例えばグリシジルメタクリレート、メチロールアクリルアミド、アクロレイン等を用いることが可能である。

## 【0018】

このような、多官能性モノマーのモノマー混合物中の配合率は、好ましくは0.005重量%以上、更に好ましくは0.01重量%以上、特に好ましくは0.05重量%以上であり、また、好ましくは5重量%以下、更に好ましくは3重量%以下、特に好ましくは1重量%以下である。

これらのモノマーは単独、または混合して用いられるが、その際、重合体のガラス転移温度が40～80℃となることが好ましい。ガラス転移温度が80℃を越えると定着温度が高くなりすぎたり、OHP透明性の悪化が問題となることがあり、一方重合体のガラス転移温度が40℃未満の場合は、トナーの保存安定性が悪くなる場合がある。

## 【0019】

本発明において、乳化重合を行う際の重合開始剤としては、公知の水溶性重合開始剤を用いることができる。具体的には例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、等の過硫酸塩、及び、これら過硫酸塩を一成分として酸性亜硫酸ナトリウム等の還元剤を組み合わせたレドックス開始剤、過酸化水素、4, 4'-アゾビスシアノ吉草酸、t-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、等の水溶性重合開始剤、及び、これら水溶性重合性開始剤を一成分として第一鉄塩等の還元剤と組み合わせたレドックス開始剤系、過酸化ベンゾイル、2, 2'-アゾビス-イソブチロニトリル、等が用いられる。これら重合開始剤はモノマー添加前、添加と同時に、添加後のいずれの時期に重合系に添加しても良く、必要に応じてこれらの添加方法を組み合わせても良い。

## 【0020】

本発明では、必要に応じて公知の連鎖移動剤を使用することができるが、その様な連鎖移動剤の具体的な例としては、t-ドデシルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、ジイソプロピルキサントゲン、四塩化炭素、トリクロロブロメタン、等があげられる。連鎖移動剤は単独または2種類以上の併用でもよく、モノマー100重量部に対して通常0～5重量部の範囲で用いられる。

## 【0021】

シード乳化重合することによって得られるワックス含む重合体一次粒子は、実質的にワックスを包含した形の重合体粒子であるが、そのモルフォロジーとしては、コアシェル型、相分離型、オクルージョン型、等いずれの形態をとっていてもよく、またこれらの形態の混合物であってもよい。特に好ましいのはコアシェル型である。

## 【0022】

重合体一次粒子の体積平均粒径は、通常0.02  $\mu\text{m}$ ～3  $\mu\text{m}$ の範囲であり、好ましくは0.05  $\mu\text{m}$ ～3  $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは0.1  $\mu\text{m}$ ～2  $\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは0.1  $\mu\text{m}$ ～1  $\mu\text{m}$ である。なお、平均粒径は、例えばUPAを用いて測定することができる。粒径が0.02  $\mu\text{m}$ より小さくなると凝集速度の制御が困難となり好ましくない。また、3  $\mu\text{m}$ より大きいと凝集して得られるト

ナー粒径が大きくなりすぎるため、トナーとして高解像度を要求される用途には不適當である。

【 0 0 2 3 】

重合体一次粒子の製造に用いるワックス微粒子として小粒径のものをを用いた場合等で、トナー中のワックス含有量を高めたい場合には、重合体一次粒子を凝集する際に、別のワックス微粒子を共凝集させることもできる。しかしながら、トナー中のワックス微粒子の分散性を考慮すると、ワックスは実質的に全て重合体一次粒子に内包させて用いるのが好ましい。

【 0 0 2 4 】

本発明では、重合体一次粒子を得る際に着色剤微粒子をワックス微粒子と同時に乳化重合のシードとして用いたり、着色剤をモノマー又はワックスに溶解又は分散させて用いたりしても構わないが、重合体一次粒子と同時に着色剤微粒子を凝集させて粒子凝集体を形成し、トナー芯材とすることが好ましい。この時、ワックスを含んだ重合体一次粒子を用いるが、必要に応じて2種類以上の重合体一次粒子を用いても良い。また、ここで用いられる着色剤としては、無機顔料又は有機顔料、有機染料のいずれでも良く、またはこれらの組み合わせでもよい。

【 0 0 2 5 】

重合体一次粒子のテトロヒドロフラン不溶分は、通常15～80%である。

重合体一次粒子のテトラヒドロフラン不溶分は、重合体一次粒子に架橋樹脂を用いる場合、重合体一次粒子のテトラヒドロフラン不溶分は、15%以上が好ましく、20%以上が更に好ましく、25%以上が特に好ましい。また、70%以下が好ましい。テトラヒドロフラン不溶分が上記範囲であれば、耐オフセット性とOHP透明性が優れる傾向にある。

【 0 0 2 6 】

重合体一次粒子を構成する成分の内、テトラヒドロフラン可溶分の分子量ピーク(M<sub>p</sub>)は、30,000以上が好ましく、40,000以上が更に好ましい。また、150,000以下が好ましく、100,000以下が更に好ましい。

特に、架橋樹脂を用いる場合には、分子量ピークは100,000以下が好ましく、60,000以下が更に好ましい。

## 【 0 0 2 7 】

分子量ピークが上記範囲よりも著しく小さい場合には高温側のオフセット性が悪くなり、上記範囲より著しく大きい場合には、低温側のオフセット性が悪くなる傾向にある。

また、重合体一次粒子を構成する成分の内、テトラヒドロフラン可溶分の重量平均分子量 (Mw) は、30,000以上が好ましく、80,000以上が更に好ましい。また、500,000以下が好ましく、300,000以下が更に好ましい。

## 【 0 0 2 8 】

本発明で用いられるワックスは、公知のワックス類の任意のものを使用することができるが、具体的には低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、共重合ポリエチレン等のオレフィン系ワックス；パラフィンワックス；ベヘン酸ベヘニル、モンタン酸エステル、ステアリン酸ステアリル等の長鎖脂肪族基を有するエステル系ワックス；水添ひまし油カルナバワックス等の植物系ワックス；ジステアリルケトン等の長鎖アルキル基を有するケトン；アルキル基を有するシリコーン；ステアリン酸等の高級脂肪酸；エイコサノール等の長鎖脂肪族アルコール；グリセリン、ペンタエリスリトール等の多価アルコールと長鎖脂肪酸により得られる多価アルコールのカルボン酸エステル、または部分エステル；オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド等の高級脂肪酸アミド；低分子量ポリエステル等が例示される。

## 【 0 0 2 9 】

これらのワックスの中で定着性を改善するためには、ワックスの融点は30℃以上が好ましく、40℃以上が更に好ましく、50℃以上が特に好ましい。また、100℃以下が好ましく、90℃以下が更に好ましく、80℃以下が特に好ましい。融点が低すぎると定着後にワックスが表面に露出してべたつきを生じやすく、融点が高すぎると低温での定着性が劣る。

## 【 0 0 3 0 】

また更に、ワックスの化合物種としては、脂肪族カルボン酸と一価もしくは多価アルコールとから得られるエステル系ワックスが好ましく、エステル系ワック

スの中でも炭素数が20～100のものが更に好ましく、炭素数が30～60のものが特に好ましい。

一価アルコールと脂肪族カルボン酸とのエステルの内、特に好ましい化合物として、ベヘン酸ベヘニルとステアリン酸ステアリルが挙げられる。また、多価アルコールと脂肪族カルボン酸とのエステルの内、特に好ましい化合物としては、ペンタエリスリトールのステアリン酸エステル及びその部分エステル、グリセリンのモンタン酸エステル及びその部分エステルが挙げられる。

#### 【0031】

上記ワックスは単独で用いても良く混合して用いても良い。また、トナーを定着する定着温度により、ワックス化合物の融点を適宜選択することができる。

定着性を高めるためには、二種以上、好ましくは三種以上のワックスを混合して用いることが有効である。なかでも、三種の以上のワックス化合物を併用し、いずれのワックス化合物も、ワックス全体に対して、60%超えないように配合することが好ましく、また、いずれのワックス化合物も、ワックス全体に対して、45%を超えないように配合することが更に好ましく、40%を超えないように配合することが特に好ましい。

#### 【0032】

併用するワックス化合物のうち、少なくとも1種は、上述の1価または多価アルコールのカルボン酸エステルであることが好ましい。また、最も含有割合の大きいワックス化合物が1価または多価アルコールのアルカン酸エステルであることが更に好ましく、アルカン酸のアルキルエステルであるのが特に好ましい。最も含有割合の大きいワックス化合物がアルカン酸のアルキルエステルである場合、2番目に配合量の大きいワックス化合物は、別種のアルカン酸アルキルエステルであるか、または多価アルコールのアルカン酸エステルであることが好ましい。

#### 【0033】

また、併用するワックス化合物の種類は、4種以上が好ましく、5種以上が更に好ましい。また、併用するワックス化合物の種類の上限は特に制限はないが、製造上、50種以下であることが好ましい。

また、少なくとも3種のワックス化合物の内、配合量の多い2種のワックス化合物の合計が、ワックス全体に対して、88%以下であることが好ましく、85%以下であることが更に好ましく、80%以下であることが特に好ましい。

## 【0034】

また、最も配合量の多いワックス化合物の融点が40℃以上のものが好ましく、50℃以上のものが更に好ましい、また、90℃以下のものが好ましく、80℃以下のものが更に好ましい。また、配合量の多い2種のワックス化合物の融点が、いずれも40℃以上90℃以下であるのが特に好ましい。

本発明のトナーは後述する如く、トナー中にワックス微粒子が比較的均一に分布した構造を有しており、融解の開始から終了までの温度幅が比較的広いワックス成分である方が、即ち、混合物であって且つ純度が低い方が、定着温度が変化しても定着時にトナーからのワックスの排出が良好であり、従って、定着性が良好であるものと推定している。

## 【0035】

本発明で用いるワックス微粒子は、上記ワックスを公知のカチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤の中から選ばれる少なくともひとつの乳化剤の存在下で乳化して得られる。これらの界面活性剤は2種以上を併用してもよい。

また、本発明においては、ワックスの融点以上の温度で乳化するのが、好ましい。ワックスの融点以上であれば、ワックスが融解して水中で液滴となりほぼ球形のワックス微粒子の分散液を得ることができる。

## 【0036】

カチオン界面活性剤の具体例としては、ドデシルアンモニウムクロライド、ドデシルアンモニウムブロマイド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルピリジニウムクロライド、ドデシルピリジニウムブロマイド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド、等があげられる。

また、アニオン界面活性剤の具体例としては、ステアリン酸ナトリウム、ドデカン酸ナトリウム、等の脂肪酸石けん、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等があげられる。

## 【0037】

さらに、ノニオン界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンドデシルエーテル、ポリオキシエチレンヘキサデシルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンソルピタンモノオレアートエーテル、モノデカノイルショ糖、等があげられる。

## 【0038】

これらの界面活性剤の内、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸のアルカリ金属塩が好ましい。

ワックス微粒子の平均粒径は、 $0.01\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは $0.1 \sim 2\mu\text{m}$ 、特に $0.3 \sim 1.5\mu\text{m}$ のものが好適に用いられる。なお、平均粒径は、例えばホリバ社製LA-500を用いて測定することができる。ワックスエマルジョンの平均粒径が $3\mu\text{m}$ よりも大きい場合にはシード重合して得られる重合体粒子の平均粒径が大きくなりすぎるために、高解像度を要求される小粒径トナーの製造用途には不適當である。また、エマルジョンの平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ よりも小さい場合には、分散液を作製するのが困難である。

## 【0039】

次に本発明に用いられる着色剤について説明する。

着色剤の具体的な例としては、カーボンブラック、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエロー、ローダミン系染顔料、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系、縮合アゾ系染顔料など、公知の任意の染顔料を単独あるいは混合して用いることができる。フルカラートナーの場合にはイエローはベンジジンイエロー、モノアゾ系、縮合アゾ系染顔料、マゼンタはキナクリドン、モノアゾ系染顔料、シアンはフタロシアニンブルーをそれぞれ用いるのが好ましい。着色剤は、通常、バインダー樹脂100重量部に対して3～20重量部となるように用いられる。なお、本発明において、「バインダー樹脂」とは、重合体一次粒子を構成する樹脂成分と樹脂微粒子を構成する樹脂成分とを併せたものを意味する。

## 【 0 0 4 0 】

本発明において、粒子凝集体（トナー芯材）を得る好ましい一実施態様としては、上述の重合体一次粒子と着色剤一次粒子を共凝集させて粒子凝集体を得るものである。

着色剤一次粒子としては、実質的に水に不溶である有機顔料を乳化剤の存在下で水中に乳化させエマルションの状態で用いるのが好ましく、この場合の着色剤一次粒子の体積平均粒径としては、 $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$ が好ましい。

## 【 0 0 4 1 】

次に、本発明に用いられる帯電制御剤について説明する。

本発明では、必要に応じてトナー中に帯電制御剤を含有させることができる。その方法として、重合体一次粒子を得る際に、帯電制御剤をワックスと同時にシードとして用いたり、帯電制御剤をモノマー又はワックスに溶解又は分散させて用いたり、あるいは重合体一次粒子と同時に帯電制御剤一次粒子を凝集させて粒子凝集体を形成しトナーとしてもよいが、樹脂微粒子を付着または固着する工程の前、または工程と同時に、または工程の後に帯電制御剤一次粒子を付着又は固着することが好ましい。この場合帯電制御剤も水中で平均粒径 $0.01 \sim 3 \mu\text{m}$ のエマルション（帯電制御剤一次粒子）として使用することが好ましい。

## 【 0 0 4 2 】

帯電制御剤としては、公知の任意のものを単独ないしは併用して用いることができ、例えば、正帯電性として4級アンモニウム塩、塩基性・電子供与性の金属物質が挙げられ、負帯電性として金属キレート類、有機酸の金属塩、含金属染料、ニグロシン染料、アミド基含有化合物、フェノール化合物、ナフトール化合物及びそれらの金属塩、ウレタン結合含有化合物、酸性もしくは電子吸引性の有機物質が挙げられる。

## 【 0 0 4 3 】

また、カラートナー適応性（帯電制御剤自体が無色ないしは淡色でトナーへの色調障害がないこと）を勘案すると、正帯電性としては4級アンモニウム塩化合物が、負帯電性としてはサリチル酸もしくはアルキルサリチル酸のクロム、亜鉛、アルミニウムなどとの金属塩、金属錯体や、ベンジル酸の金属塩、金属錯体、



アミド化合物、フェノール化合物、ナフトール化合物、フェノールアミド化合物、4, 4'-メチレンビス〔2-〔N-(4-クロロフェニル)アミド〕-3-ヒドロキシナフタレン〕等のヒドロキシナフタレン化合物が好ましい。その使用量はトナーに所望の帯電量により決定すればよいが、通常はバインダー樹脂100重量部に対し0.01~10重量部用い、更に好ましくは0.1~10重量部用いる。

## 【0044】

本発明においては重合体一次粒子を凝集して粒子凝集体とし、これに樹脂微粒子（樹脂微粒子については後述する）を付着または固着させてトナーを得ることもできる。トナーの製造条件によって、トナー中の一次粒子が観測できる場合と、一次粒子が融合して、元の一次粒子が観測できない場合がある。

本発明の好ましい実施態様では、重合体一次粒子と樹脂微粒子とが融着して、それらの境界が不明確であるか境界が認められない形状のものである。

## 【0045】

また、別の好ましい実施態様では、重合体一次粒子または、粒子凝集体を被覆する樹脂微粒子のいずれか又は両方に架橋樹脂を用い、テトラヒドロフラン不溶分を有するものである。

次に、本発明に用いられる樹脂微粒子について説明する。

樹脂微粒子は、乳化剤（前述の界面活性剤）により水または水を主体とする液中に分散してエマルションとして用いる。樹脂微粒子は、乳化重合によって得られたものが好ましい。

## 【0046】

また、樹脂微粒子は実質的にワックスを含まないものが好ましい。なお、実質的にワックスを含まないとは、樹脂微粒子中のワックス含有量が、1重量%以下、好ましくは0.5重量%以下、更に好ましくは0.1重量%以下であることを意味する。樹脂微粒子が実質的にワックスを含まない場合は、定着機によってトナーが定着される前にはトナー表面部にワックス浸出しにくく、装置汚れを防ぐことができ、また、耐ブロッキング性も良好となる。

## 【0047】

樹脂微粒子としては、好ましくは体積平均粒径が $0.02 \sim 3 \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $0.05 \sim 1.5 \mu\text{m}$ であって、前述の重合体一次粒子に用いられるモノマーと同様なモノマーを重合して得られたもの等を用いることができる。

また、樹脂微粒子に用いられる樹脂は架橋されているのが好ましい。

架橋剤としては、上述の重合体一次粒子に用いられる多官能性モノマーが使用できる。

【0048】

樹脂微粒子に架橋樹脂を用いる場合の架橋度は、テトラヒドロフラン不溶分として通常5%以上であり、10%以上が好ましく、15%以上が更に好ましく、60%以上が特に好ましい。また、通常70%以下である。上記の好適な範囲のテトラヒドロフラン不溶分とするために、多官能性モノマーの配合率としては、樹脂微粒子に用いられるモノマー混合物中の0.005重量%以上が好ましく、0.01重量%以上が更に好ましく、0.05%以上が特に好ましい。また、5重量%以下が好ましく、3重量%以下が更に好ましく、1重量%以下が特に好ましい。

【0049】

樹脂微粒子を構成する成分の内、テトラヒドロフラン可溶分の分子量ピーク（Mp）は、30,000以上が好ましく、40,000以上が更に好ましい。また、150,000以下が好ましく、100,000以下が更に好ましい。

特に、架橋樹脂を用いる場合には、分子量ピークは100,000以下が好ましく、60,000以下が更に好ましい。

【0050】

また、樹脂微粒子を構成する成分の内、テトラヒドロフラン可溶分の重量平均分子量（Mw）は、30,000以上が好ましく、50,000以上が更に好ましい。また、500,000以下が好ましく、300,000以下が更に好ましい。

次に、上述の各粒子を凝集する凝集工程について説明する。

【0051】

本発明の好ましい態様においては、上述の重合体一次粒子、着色剤一次粒子、

及び必要に応じて帯電制御剤微粒子、ワックス微粒子、その他の内添剤を、それぞれ乳化して乳化液とし、これらを共凝集して粒子凝集体とする。凝集を行う各成分のうち、帯電制御剤分散液は、凝集工程の途中で添加しても良く、凝集工程後に添加しても良い。

## 【 0 0 5 2 】

ここで、凝集工程においては、1) 加熱して凝集を行う方法、2) 電解質を加えて凝集を行う方法とがあり、これらを併用しても良い。

加熱して凝集を行う場合に、凝集温度としては具体的には、 $5^{\circ}\text{C} \sim T_g$ の温度範囲（但し、 $T_g$ は重合体一次粒子のガラス転移温度）であり、 $T_g - 10^{\circ}\text{C} \sim T_g - 5^{\circ}\text{C}$ の範囲が好ましい。上記温度範囲であれば、電解質を用いることなく好ましいトナー粒径に凝集させることができる。

## 【 0 0 5 3 】

また、加温して凝集を行う場合、凝集工程に引き続いて熟成工程を行う場合には、凝集工程と熟成工程が連続的に行われその境界は曖昧となる場合があるが、 $T_g - 20^{\circ}\text{C} \sim T_g$ の温度範囲に少なくとも30分間保持する工程があれば、これを凝集工程とみなす。

凝集温度は所定の温度で通常少なくとも30分保持することにより所望の粒径のトナー粒子とすることが好ましい。所定の温度までは一定速度で昇温しても良いし、ステップワイズに昇温しても良い。保持時間は、 $T_g - 20^{\circ}\text{C} \sim T_g$ の範囲で30分以上8時間以下が好ましく、1時間以上4時間未満がさらに好ましい。このようにすることによって、小粒径であり、粒度分布のシャープなトナーを得ることができる。

## 【 0 0 5 4 】

本発明の凝集工程では、凝集液中の固形分濃度は10～40%、好ましくは、10～20%である。

また、混合分散液に電解質を添加して凝集を行う場合の電解質としては、有機の塩、無機塩のいずれでも良いが、好ましくは1価あるいは2価以上の多価の金属塩が好ましく用いられる。具体的には、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{C}$

$\text{aSO}_4$ 、 $\text{ZnSO}_4$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{CH}_3\text{COONa}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$ 等が挙げられる。

## 【 0 0 5 5 】

電解質の添加量は、電解質の種類によっても異なるが、通常は混合分散液の固形成分 1 0 0 重量部に対して、0. 0 5 ~ 2 5 重量部が用いられる。好ましくは 0. 1 ~ 1 5 重量部、更に好ましくは 0. 1 ~ 1 0 重量部である。

電解質添加量が上記範囲より著しく少ない場合には、凝集反応の進行が遅くなり凝集反応後も  $1\ \mu\text{m}$  以下の微粉が残ったり、得られた凝集粒子の平均粒径が  $3\ \mu\text{m}$  以下となるなどの問題を生じる傾向にある。また、電解質添加量が上記範囲より著しく多い場合には、急速で制御の困難な凝集となりやすく、得られた凝集粒子の中に  $25\ \mu\text{m}$  以上の粗粉が混じったり、凝集体の形状がいびつで不定形の物になるなどの問題を生じる傾向にある。

## 【 0 0 5 6 】

また、電解質を加えて凝集を行う場合には、凝集温度は  $5^\circ\text{C} \sim T_g$  の温度範囲が好ましい。

凝集工程には、通常の攪拌槽が用いられ、形状としては、略円筒状のものあるいは略球状のものが好ましく用いられる。反応槽のが略円筒状の場合、底面の形状は特に制限はないが、通常の略円弧状のものが好ましく用いられる。

## 【 0 0 5 7 】

攪拌効率を良好にするためには、混合分散液の体積は、反応槽の体積の  $2/3$  以下が好ましく、 $3/5$  以下が更に好ましい。また、極端に混合分散液の体積が反応溶液の体積に比べて小さいと、泡立ちが激しく増粘が大きくなり、粗粉粒子が発生しやすく、攪拌翼の形状によっては攪拌されない場合があり、また、生産効率も低下するので、この比率は、 $1/10$  以上が好ましく、 $1/5$  以上が更に好ましい。

## 【 0 0 5 8 】

凝集工程に用いる攪拌翼としては、従来公知であり、市販されている各種の形状の攪拌翼を用いることが出来る。

市販の攪拌翼としては、例えば、アンカー翼、フルゾーン翼（神鋼パンテック

社製)、サンメラ翼(三菱重工社製)、マックスブレンド翼(住友重機械工業社製)、H i - F ミキサー翼(綜研化学社製)、ダブルヘリカルリボン翼(神鋼パンテック社製)等の攪拌翼を挙げることができる。また、攪拌槽にはバッフルを設けても良い。

## 【 0 0 5 9 】

通常はこれらの攪拌翼の中から、反応液の粘度その他の物性、あるいは反応形態、反応槽の形状及び大きさ等により好適なものを選択し使用されるが、好ましい攪拌翼としては具体的には、ダブルヘリカルリボン翼またはアンカー翼が挙げられ、中でもダブルヘリカルリボン翼が更に好ましい。

本発明においては、上述の凝集処理後の粒子凝集体表面に、必要に応じて樹脂微粒子を被覆(付着又は固着)してトナー粒子を形成するのが好ましい。なお、上述した荷電制御剤を凝集処理後加える場合には、粒子凝集体を含む分散液に荷電制御剤を加えた後、樹脂微粒子を加えるのが好ましい。

## 【 0 0 6 0 】

次に、本発明のトナーの製造方法においては、凝集工程に引き続き、凝集で得られた凝集粒子(トナー粒子)の安定性を増すために、重合体一次粒子のガラス転移温度( $T_g$ )より $10^{\circ}\text{C}$ 以上高い温度で所定時間保持することにより、凝集した粒子間の融着を起こさせる熟成工程を加える。凝集工程の温度は、通常、 $T_g + 80^{\circ}\text{C}$ 以下で、かつ重合体一次粒子の軟化点以下の温度範囲で行うが、好ましくは、 $T_g + 20^{\circ}\text{C} \sim T_g + 80^{\circ}\text{C}$ の温度範囲であり、かつ重合体一次粒子の軟化点以下の温度範囲である。熟成工程を加えることにより、トナー粒子の形状も球状に近いものすることができ、形状制御も可能になる。この熟成工程は、通常1時間から24時間であり、好ましくは2時間から10時間である。

## 【 0 0 6 1 】

この熟成工程は、凝集工程に用いた攪拌槽と同様な攪拌槽を用いて行うことができる。

熟成工程での凝集粒子間の凝集を防止するため、熟成工程に入る前に、界面活性剤を添加するか、凝集液のpH値を上げる必要がある。界面活性剤とpH調節剤のいずれか又は両方を添加することにより、凝集工程は終了する。界面活性剤

及び pH 調節剤は、凝集反応中止剤となる。その後、反応液を所定の温度まで昇温して、熟成工程に入る。

## 【 0 0 6 2 】

熟成工程を加えることにより、トナー粒子の形状も球状に近いものことができ、形状制御も可能になる。トナー粒子の形状変化のし易さは重合体一次粒子と他の添加剤からなる凝集粒子のガラス転移温度 ( $T_g$ ) そして軟化温度 ( $S_p$ ) によって決まる。凝集粒子のガラス転移温度 ( $T_g$ ) あるいは軟化温度 ( $S_p$ ) が高ほど、トナー粒子の形状変化がしにくくなり、一定の形状をなすまで、より長い熟成時間が必要となる。場合により、形状制御できないこともある。また、長時間の熟成により、トナーの性質に影響する  $15\ \mu\text{m}$  以上の粗粉発生する恐れが出てくる。

## 【 0 0 6 3 】

本発明の製造法の特徴は、熟成工程の分散液の固形分濃度の調整により、トナー粒子の形状制御を容易にする点にある。凝集工程の固形分濃度 ( $C_1$ ) は  $10\sim 40\%$  であるが、凝集工程終了時、またはその後に水を混合して、熟成工程の固形分濃度 ( $C_2$ ) を  $0.3C_1 \leq C_2 \leq 0.8C_1$  に調整する。トナー粒子の分散液薄めることにより、トナー粒子の形状変化しやすくなり、短時間で形状制御が出来る。また、分散液の濃度が薄いほど、トナー粒子の形状変化がしやすくなる。熟成工程の固形分濃度 ( $C_2$ ) は、 $0.5C_1 \leq C_2 \leq 0.7C_1$  であることがより好ましい。

## 【 0 0 6 4 】

凝集工程の固形分濃度を調整する為に混合する水は、凝集工程終了時、その後の昇温中、または所定の凝集工程温度に到達後のいずれの時期にでも混合することが出来る。ただし、水の混合時期は早い方が好ましく、凝集工程終了時、すなわち、凝集中止剤となる界面活性剤又は / 及び pH 調節剤を添加するのと同時に混合するのが好ましい。また、溶液の温度が、 $T_g + 10^\circ\text{C}$  に到達する前に添加する方が好ましい。

## 【 0 0 6 5 】

上記の各工程を経ることにより得たトナー粒子は、公知の方法に従って固液分離し、トナー粒子を回収し、次いで、これを必要に応じて、洗浄した後、乾燥す

る。

また、本発明のトナーを高解像度のプリンターやコピー機に使用する場合、トナーが比較的小粒径であり、粒度分布がシャープである方が、個々のトナー粒子の帯電量が均一になりやすいことから好ましい。

【0066】

本発明のトナーの体積平均粒径としては通常  $3 \sim 12 \mu\text{m}$  であり、好ましくは  $4 \sim 10 \mu\text{m}$  であり、更に好ましくは  $5 \sim 9 \mu\text{m}$  であり、特に好ましくは  $6 \sim 8 \mu\text{m}$  である。また、粒度分布を表す指標として、体積平均粒径 (DV) と個数平均粒径 (DN) との比 (DV/DN) を用いた場合に、DV/DN の値が 1.25 以下が好ましく、1.22 以下が更に好ましく、1.2 以下が特に好ましい。DV/DN の値の最小値は 1 であり、すべての粒子の径が等しいことを意味し、高解像の画像形成には有利ではあるが、実際的に 1 となるような粒度分布を得ることは極めて困難であり、従って製造上の観点から DV/DN は 1.03 以上であり、好ましくは 1.05 以上である。

【0067】

【実施例】

以下に実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

以下の例で「部」とあるのは「重量部」を意味する。また、平均粒径、重量平均分子量、ガラス転移点 (Tg)、50%円形度、定着温度幅、OHP透過性、帯電量、耐ブロッキング性、及びワックスの融点は、それぞれ下記の方法により測定した。

【0068】

体積平均粒径、個数平均粒径、 $5 \mu\text{m}$  以下及び  $15 \mu\text{m}$  以上のトナー粒子の割合：ホリバ社製 LA-500、日機装社製マイクロトラック UPA (ultra particle analyzer)、コールター社製コールターカウンターマルチサイザー II 型 (コールターカウンターと略) により測定した。

重量平均分子量 (Mw)、分子量ピーク (Mp)：ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により測定した (装置：東ソー社製 GPC 装置 HLC

- 8 0 2 0、カラム：Polymer Laboratory 社製 PL-gel Mixed-B 10 $\mu$ 、溶媒：THF、試料濃度：0.1wt%、検量線：標準ポリスチレン)

ガラス転移温度 (T<sub>g</sub>)：パーキンエルマー社製DSC7により測定した (30℃から100℃まで7分で昇温し、100℃から-20℃まで急冷し、-20℃から100℃まで12分で昇温し、2回目の昇温時に観察されたT<sub>g</sub>の値を用いた)。

【0 0 6 9】

5 0 % 円形度：シスメックス社製フロー式粒子像分析装置FPIA-2000にてトナーを測定し、下記式より求められた値の50%における累積粒度値に相当する円形度を用いた。

円形度 = 粒子投影面積と同じ面積の円の周長 / 粒子投影像の周長

定着温度幅：未定着のトナー像を担持した記録紙を用意し、加熱ローラの表面温度を100℃から220℃まで変化させ、定着ニップ部に搬送し、排出された時の定着状態を観察した。定着時に加熱ローラにトナーのオフセットが生じず、定着後の記録紙上のトナーが十分に記録紙に接着している温度領域を定着温度領域とした。

【0 0 7 0】

定着機の加熱ローラは、芯金としてアルミニウム、弾性体層としてJIS-A規格によるゴム硬度3° のジメチル系の低温加硫型シリコンゴム1.5mm厚、離型層としてPFA (テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体) 50 $\mu$ m厚が用いられており、直径は30mm、日本ゴム協会規格SRIS 0101に準拠して測定される定着ローラ表面のゴム硬度は80である。シリコンオイルの塗布なしで、ニップ幅は4mmで評価した。定着速度は120mm/s又は30mm/sで実施した。

【0 0 7 1】

なお、評価範囲が100℃から220℃ (但し、比較例 1 0 は100℃から200℃) なので、定着温度の上限が220℃と記載のものについては、定着温度の真の上限はさらに高い可能性がある。

OHP透過性：上記定着ローラを用い、OHPシート状の未定着のトナー像を、シリコンオイルの塗布なし、定着速度30mm/s、180℃の条件で定着させ、分光光度計 (日立製作所社製 U-3 2 1 0) で、4 0 0 nm ~ 7 0 0 nmの波長範囲



で透過率を測定し、最も透過率の高かった波長における透過率（最大透過率（％））と最も透過率の低かった波長における透過率（最小透過率（％））の差（最大透過率－最小透過率）を値として用いた。

【 0 0 7 2 】

帯電量：トナーを非磁性 1 成分の現像層（カシオ社製ColorPagePrestoN4現像層）に投入し、ローラを一定数回転させた後、ローラ上のトナーを吸引し、帯電量（東芝ケミカル製ブローオフにて測定）と吸引したトナー重量から単位重量あたりの帯電量を求めた。

耐ブロッキング性：現像用トナー10gを円筒形の容器に入れ、20gの荷重をのせ、50℃の環境下に5時間放置した後トナーを容器から取り出し、上から荷重をかけることで凝集の程度を確認した。

○：凝集なし

△：凝集しているが軽い荷重で崩れる

×：凝集していて荷重をかけても崩れない

テトラヒドロフラン不溶分：トナー、重合体一次粒子、樹脂微粒子のテトラヒドロフラン不溶分の測定は、試料 1 g をテトラヒドロフラン 1 0 0 g に加え 2 5 ℃ で 2 4 時間静置溶解し、セライト 1 0 g を用いて濾過し、濾液の溶媒を留去してテトラヒドロフラン可溶分を定量し、1 g から差し引いてテトラヒドロフラン不溶分を算出した。

【 0 0 7 3 】

ワックスの融点：セイコーインスツルメンツ社製DSC-20を用いて、昇温速度 1 0 ℃ / min で測定を行い、DSCカーブにおいて最大の吸熱を示すピークの頂点の温度をワックスの融点とした。

[実施例 1]

（ワックス分散液－1）

脱塩水68.33部、ベヘン酸ベヘニルを主体とするエステル混合物（ユニスターM-2222SL、日本油脂製）とステアリン酸ステアリルを主体とするエステル混合物（ユニスターM9676、日本油脂製）7:3の混合物30部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム（ネオゲンSC、第一工業製薬製、有効成分66%）1.67部を混合し、

90℃にて高圧剪断をかけ乳化し、エステルワックス微粒子の分散液を得た。LA-500で測定したエステルワックス微粒子の平均粒径は340nmであった。

(重合体一次粒子分散液-1)

攪拌装置(フルゾーン翼)、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器(容積3リットル、内径130mm)にワックス分散液-1 43部、脱塩水401部を仕込み、窒素気流下で90℃に昇温して、8%過酸化水素水溶液1.6部、8%アスコルビン酸水溶液1.6部を添加した。

【0074】

その後、下記のモノマー類・乳化剤水溶液の混合物を重合開始から5時間かけて、開始剤水溶液を重合開始から6時間かけて添加し、さらに30分保持した。

[モノマー類]

スチレン	78部 (237g)
アクリル酸ブチル	22部
アクリル酸	3部
オクタンチオール	0.38部
2-メルカプトエタノール	0.01部
ヘキサンジオールジアクリレート	0.9部

[乳化剤水溶液]

15%ネオゲンSC水溶液	1部
脱塩水	25部

[開始剤水溶液]

8%過酸化水素水溶液	9部
8%アスコルビン酸水溶液	9部

重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液を得た。重合体のTHF可溶分の重量平均分子量は196,000、UPAで測定した平均粒子径は210nm、Tgは53℃であった。

(樹脂微粒子分散液-1)

攪拌装置(3枚翼)、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器(容積60リットル、内径400mm)に15%ネオゲンSC水溶液5部、脱塩

水372部を仕込み、窒素気流下で90℃に昇温して、8%過酸化水素水溶液1.6部、8%アスコルビン酸水溶液1.6部を添加した。

【0075】

その後、下記のモノマー類・乳化剤水溶液の混合物を重合開始から5時間かけて、開始剤水溶液を重合開始から6時間かけて添加し、さらに30分保持した。

〔モノマー類〕

スチレン	88部 (6160g)
アクリル酸ブチル	12部
アクリル酸	2部
ブロモトリクロロメタン	0.5部
2-メルカプトエタノール	0.01部
ヘキサンジオールジアクリレート	0.4部

〔乳化剤水溶液〕

15%ネオゲンSC水溶液	2.5部
脱塩水	24部

〔開始剤水溶液〕

8%過酸化水素水溶液	9部
8%アスコルビン酸水溶液	9部

重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液を得た。重合体のTHF可溶分の重量平均分子量は54,000、UPAで測定した平均粒子径は83nm、Tgは85℃であった。

(着色剤微粒子分散液-1)

ピグメントブルー15:3の水分散液 (EP-700 Blue GA、大日精化製、固形分35%) UPAで測定した平均粒径は150nmであった。

(帯電制御剤微粒子分散液-1)

4,4'-メチレンビス〔2-〔N-(4-クロロフェニル)アミド〕-3-ヒドロキシナフタレン〕20部、アルキルナフタレンスルホン酸塩4部、脱塩水76部をサンドグラインダーミルにて分散し、帯電制御剤微粒子分散液を得た。UPAで測定した平均粒径は200nmであった。

## 現像用トナーの製造－ 1

重合体一次粒子分散液－ 1	106部（218 g：固形分として）
樹脂微粒子分散液－ 1	5部（固形分として）
着色剤微粒子分散液－ 1	6.7部（固形分として）
帯電制御剤微粒子分散液－ 1	2部（固形分として）
15%ネオゲンSC水溶液	0.5部（固形分として）

上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。

## 【 0 0 7 6 】

反応器（容積2リットル、パッフル付きダブルヘリカル翼）に重合体一次粒子分散液と15%ネオゲンSC水溶液を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を滴下した（固形分として0.6部）。その後攪拌しながら30分かけて50℃に昇温して1時間保持し、さらに5分かけて55℃に昇温して1.5時間保持した。帯電制御剤微粒子分散液、樹脂微粒子分散液、硫酸アルミニウム水溶液（固形分として0.07部）の順に添加し、3分かけて58℃に昇温して30分保持した。15%ネオゲンSC水溶液（固形分として3部）と純水1 L（460部）を添加してから40分かけて95℃に昇温して2時間保持した。その後冷却し、濾過、水洗し、乾燥することによりトナー（トナー－ 1）を得た。

## トナーの評価－ 1

トナー－ 1 のコールターカウンターによる体積平均粒径は7.4  $\mu\text{m}$ 、体積粒径の5  $\mu\text{m}$ 以下の割合は2.1%、15  $\mu\text{m}$ 以上の割合は0.8%、体積平均粒径と数平均粒径の比は1.11であった。

50%円形度は0.96であった。

## 【 0 0 7 7 】

## [実施例－ 2]

## （ワックス分散液－ 2）

脱塩水68.33部、ペンタエリスリトールのステアリン酸エステル（ユニスターH 476、日本油脂製）30部、ネオゲンSC 1.67部を混合し、90℃で高圧剪断をかけ乳化し、エステルワックス微粒子の分散液を得た。LA-500で測定したエステル

ワックス微粒子の平均粒径は350nmであった。

(重合体一次粒子分散液-2)

攪拌装置(3枚翼)、加熱冷却装置、濃縮装置、及び各原料・助剤仕込み装置を備えた反応器(容積60リットル、内径400mm)にワックス分散液-2 28部、15%ネオゲンSC水溶液1.2部、脱塩水393部を仕込み、窒素気流下で90℃に昇温し、8%過酸化水素水溶液1.6部、8%アスコルビン酸水溶液1.6部を添加した。

【0078】

その後、下記のモノマー類・乳化剤水溶液の混合物を重合開始から5時間かけて、開始剤水溶液を重合開始から6時間かけて添加し、さらに30分保持した。

[モノマー類]

スチレン	79部 (5530g)
アクリル酸ブチル	21部
アクリル酸	3部
ブロモトリコロロメタン	0.45部
2-メルカプトエタノール	0.01部
ヘキサンジオールジアクリレート	0.9部

[乳化剤水溶液]

15%ネオゲンSC水溶液	1部
脱塩水	25部

[開始剤水溶液]

8%過酸化水素水溶液	9部
8%アスコルビン酸水溶液	9部

重合反応終了後冷却し、乳白色の重合体分散液を得た。重合体のTHF可溶分の重量平均分子量は167,000、UPAで測定した平均粒子径は216nm、T<sub>g</sub>はワックスの融点と重なり不明瞭であったが55～60℃の間である。

(樹脂微粒子分散液-2)

樹脂微粒子分散液-1と同じものを用いた。

(着色剤微粒子分散液-2)

着色剤微粒子分散液-1と同じものを用いた。

(帯電制御剤微粒子分散液-2)

帯電制御剤微粒子分散液-1と同じものを用いた。

現像用トナーの製造-2

重合体一次粒子分散液-2            103部 (222 g : 固形分として)

樹脂微粒子分散液-2                5部 (固形分として)

着色剤微粒子分散液-2            6.7部 (固形分として)

帯電制御剤微粒子分散液-2        2部 (固形分として)

15%ネオゲンSC水溶液            0.5部 (固形分として)

上記の各成分を用いて、以下の手順によりトナーを製造した。

【0079】

反応器 (容積2リットル、バッフル付きダブルヘリカル翼) に重合体一次粒子分散液と15%ネオゲンSC水溶液を仕込み、均一に混合してから着色剤微粒子分散液を添加し、均一に混合した。得られた混合分散液を攪拌しながら硫酸アルミニウム水溶液を滴下した (固形分として0.6部)。その後攪拌しながら20分かけて55℃に昇温して1時間保持し、さらに10分かけて65℃に昇温して0.5時間保持した。帯電制御剤微粒子分散液、樹脂微粒子分散液、硫酸アルミニウム水溶液 (固形分として0.07部) の順に添加し、3分かけて68℃に昇温して30分保持した。15%ネオゲンSC水溶液 (固形分として3部) と純水 1 L (460部) を添加してから50分かけて95℃に昇温して2時間保持した。その後冷却し、濾過、水洗し、乾燥することによりトナー (トナー-2) を得た。

【0080】

このトナー100部に対し、疎水性の表面処理をしたシリカを0.6部混合攪拌し、現像用トナー (現像用トナー-2) を得た。

トナーの評価-2

トナー-2のコールターカウンターによる体積平均粒径は $7.8\mu\text{m}$ 、体積粒径の $5\mu\text{m}$ 以下の割合は1.0%、 $15\mu\text{m}$ 以上の割合は0.2%、体積平均粒径と数平均粒径の比は1.11であった。

50%円形度は0.96であった。

【0081】

現像用トナー 2 の定着性は、定着速度 120mm/S では 170～220℃ で定着し、定着速度 30mm/S では 130～220℃ で定着した。OHP 透過性は 70% だった。

トナー 2 の帯電量は  $-7\mu\text{C/g}$ 、現像用トナー 2 の帯電量は  $-15\mu\text{C/g}$  だった。耐ブロッキング性は ○ だった。

[実施例 3]

純水 1 L を 95℃ に昇温前添加ではなく 95℃ に昇温してから添加すること以外は実施例 2 と同様に凝集工程及び熟成工程を行ったところ、95℃ 2 時間で、粗粉なしで、円形度は 0.96 になった。その後冷却し、濾過、水洗し、乾燥することによりトナー (トナー 3) を得た。

【0082】

トナー 3 のコールターカウンターによる体積平均粒径は  $7.6\mu\text{m}$ 、体積粒径の  $5\mu\text{m}$  以下の割合は 0.9%、 $15\mu\text{m}$  以上の割合は 0.3%、体積平均粒径と数平均粒径の比は 1.10 であった。また、50%円形度は 0.96 であった。

[比較例 1]

実施例 2 で 95℃ に昇温する前に添加した純水 1 L を省略した以外は実施例 2 と同様に凝集工程熟成工程を行ったところ、95℃ 2 時間で、円形度は 0.94 までしかならず、95℃ 4 時間でも、円形度は 0.95 であった。粗粉も少量発生した。その後冷却し、濾過、水洗し、乾燥することによりトナー (トナー 4) を得た。

【0083】

トナー 4 のコールターカウンターによる体積平均粒径は  $7.9\mu\text{m}$ 、体積粒径の  $5\mu\text{m}$  以下の割合は 0.7%、 $15\mu\text{m}$  以上の割合は 1.9%、体積平均粒径と数平均粒径の比は 1.11 であった。また、50%円形度は 0.95 であった。

実施例 1～3、比較例 1 の熟成時の固形分変化そして円形度変化値を表 1 にまとめた。

【0084】

【表 1】

	水 添 加 時 温 度	凝 集 時 固 形 分 濃 度 (C 1)	熟 成 時 固 形 分 濃 度 (C 2)	C 2 / C 1	95°C 円形度 (50%)			15 $\mu$ m 以 上 粗 粉
					1 時 間	2 時 間	4 時 間	
実施例 1	58°C	16.1%	9.8%	0.61	0.95	0.96		0.8%
実施例 2	68°C	16.6%	9.9%	0.60	0.95	0.96	—	0.2%
実施例 3	95°C	16.6%	9.9%	0.60	0.94	0.96	—	0.3%
比較例 1	なし	16.6%	16.0%	0.96	0.93	0.94	0.95	1.9%

## 【0 0 8 5】

結果から見られると、熟成時水添加によって、凝集粒子の変形がしやすくなり、短時間で目標円形度になることができ、しかも熟成時粗粉の発生量も少ない。

## 【0 0 8 6】

## 【発明の効果】

本発明の製造方法によれば、熟成時の凝集粒子の変形がし易く、短時間で良好な円形度にすることができる上、熟成時の粗粉の発生量も少ない。

また、本発明で製造された静電荷像現像用トナーは、小粒径であり、かつ粒度分布がシャープで、高画像及び高画質に適している。



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 熟成工程でのトナー粒子の形状制御を容易にする静電荷像現像用トナーの製造方法

【要旨】 少なくとも重合体一次粒子、及び着色剤粒子を含む、分散液を攪拌槽中で攪拌しながら、粒子を凝集して、粒子凝集体を得る凝集工程及び粒子凝集体を重合体一次粒子のガラス転移温度（ $T_g$ ）より 10 度以上高い温度で所定時間保持することによって融着させる熟成工程を有する静電荷像現像用トナーの製造方法において、凝集工程の固形分濃度（ $C_1$ ）が 10～40%であり、熟成工程の固形分濃度（ $C_2$ ）が  $0.3C_1 \leq C_2 \leq 0.8C_1$ であることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【選択図】 なし

特2001-033053

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005968]

1. 変更年月日	1994年10月20日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
氏 名	三菱化学株式会社